

Варьирование состава тонких пленок ЦТС, осажденных методом ВЧ магнетронного распыления, при изменении давления рабочего газа: эксперимент и моделирование

Е.Ю. Каптелов¹, В.А. Вольпяс², Д.М. Долгинцев³, В.П. Пронин³

¹Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: kaptelov@mail.ioffe.ru

²Государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 197376 Санкт-Петербург, Россия

³Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

Тонкие сегнетоэлектрические пленки цирконата-титаната свинца ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ или ЦТС) являются базовыми материалами для создания энергонезависимой памяти, микроэлектромеханических преобразователей, инфракрасных устройств, и т.д. Экстремальные диэлектрические и электромеханические свойства твердых растворов ЦТС наблюдаются в узкой области концентраций, соответствующей морфотропной фазовой границе (МФГ) (при $x \approx 0,46-0,48$), разделяющей тетрагональную и ромбоэдрическую модификации сегнетоэлектрической фазы. Поиск составов с оптимальными электромеханическими параметрами, в значительной степени, связан с тонким варьированием элементного соотношения атомов Zr и Ti в пределах области МФГ.

Одним из способов варьирования состава многокомпонентных тонких пленок является изменение давления рабочего газа в процессе ионно-плазменного осаждения. Разработанный в [1, 2] подход был успешно использован в [3], при магнетронном осаждении тонких слоев титаната бария-стронция ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ или БСТ) в кислородной плазме. При этом было получено хорошее количественное согласие экспериментальных данных с результатами статистического моделирования по составу тонких слоев БСТ.

Этот подход был применен в настоящей работе для моделирования процессов в ионно-плазменной среде при распылении керамической мишени ЦТС и сравнения полученных результатов с экспериментальными данными.

Тонкие пленки ЦТС осаждались ВЧ магнетронным распылением одной керамической мишени стехиометрического состава, соответствующего области морфотропной фазовой границы. Изменение давления рабочего газа производилось в диапазоне 2-8 Па. Осаждение слоев проводилось на платинированные кремниевые подложки Pt/TiO₂/SiO₂/Si при низкой температуре ($T_{\text{sub}} \approx 150^\circ\text{C}$) при расстоянии от мишени до подложки, равном 50 мм. Толщина осажденных слоев составляла ≈ 800 нм. Для формирования фазы перовскита, пленки затем отжигались на воздухе при $T_{\text{ann}} \approx 600^\circ\text{C}$.

Исследования состава аморфных тонких пленок ЦТС (РЭМ EVO-40, INCA), осажденных при различных давлениях рабочего газа показали, что элементное соотношение $\text{Ti}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ в пленках изменялось в диапазоне $\approx 2.5\%$. Изменение соотношения $\text{Pb}/(\text{Zr}+\text{Ti})$ было значительно больше $\approx 28\%$.

Высокотемпературный отжиг пленок показал, что при высоком давлении рабочего газа (6-8 Па) кристаллизация фазы перовскита происходит практически во всем объеме пленки. При снижении давления содержание фазы перовскита уменьшалось, и при низком давлении (2-3 Па) фаза перовскита представляла собой отдельные островки, расположенные в матрице низкотемпературной фазы пироклора. Высокотемпературный отжиг не приводил к какому-либо заметному изменению, в пределах погрешности измерений, в соотношении атомов Zr и Ti.

В соответствии с алгоритмом, подробно описанным в [2], были рассчитаны пространственные зоны термализации потоков распыленных атомов свинца Pb, Zr и Ti при различных давлениях рабочего газа ($\text{Ar}+\text{O}_2$). Также были определены вероятности доставки из активной зоны распыления мишени на подложку каждой из компонент распыляемой

мишени. На основании этих расчетов были построены модельные зависимости изменения состава осажденных пленок при изменении давления рабочего газа.

На Рисунке 1 приведены экспериментальные результаты по изменению элементного состава пленки при изменении давления рабочего газа (рост пленки на подложке) и соответствующие результаты статистического моделирования (доставка распыленных атомов мишени на подложку). Видно, что экспериментальная и модельная кривые качественно ведут себя одинаково, и расхождение между ними не превышает 2-3%.

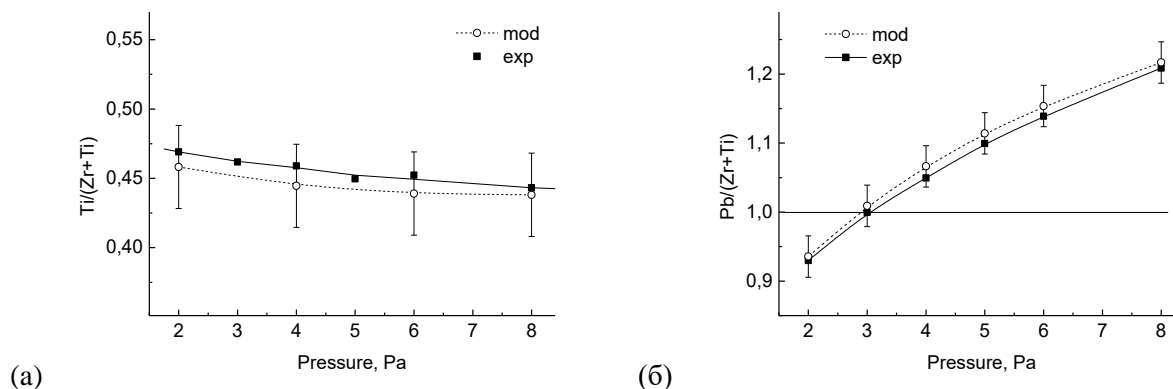


Рисунок 1. Сравнение результатов эксперимента и статистического моделирования по элементному содержанию $Ti/(Ti+Zr)$ (a) и $Pb/(Zr+Ti)$ (b) в тонких пленках ЦТС.

Таким образом, в работе показано, что при использовании одной мишени варьированием рабочей газовой смеси в диапазоне 2 - 8 Па можно синтезировать тонкие пленки ЦТС различного состава в пределах морфотропной фазовой границы, а также в широких пределах изменять содержание атомов свинца. Выявлен диапазон давлений рабочего газа, при котором не удастся сформировать однофазную перовскитовую структуру ЦТС слоя.

Сравнение экспериментальных результатов и результатов статистического моделирования показали адекватность используемых подходов для описания процессов ионно-плазменного осаждения пленок ЦТС. Это позволяет расчетным путем выбирать режимы технологического процесса для получения пленок заданного состава.

1. В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев, *ЖЭТФ* **140**, 196 (2011).
2. V.A. Volpyas, A.Y. Komlev, R.A. Platonov, A.B. Kozyrev, *Physics Letters A* **378**, 3182 (2014).
3. В.А. Вольпяс, А.В. Тумаркин, А.К. Михайлов, А.Б. Козырев, Р.А. Платонов, *Письма в ЖТФ* **42**, 87 (2016).